台灣農業化學與食品科學（中華民國九十年十二月／第三十九卷第六期：第四二三至四三六頁）
Taiwanese Journal of Agricultural Chemistry and Food Science (December, 2001) 39(6): 423-436

蘭陽平原地下水之水化學演化研究

彭宗仁[1*] 劉滄棽[2] 陳鎮東[3]

[1]國立中興大學土壤環境科學系
[2]行政院農委會農業試驗所農業化學系
[3]國立中山大學海洋地質及化學研究所

（接受刊載日期：中華民國九十年八月二日）

本研究分析蘭陽平原二十五口採樣井之地下水的主要化學組成，期能建立區域性之背景水質及瞭解控制地下水質演化的機制，並進一步探討未來可能之演變趨勢。研究結果顯示蘭陽平原之地下水可區分成三個水化學相區帶，分別為上游地區主要以碳酸鹽基質溶解所形成之Ca-HCO_3型地下水；中、下游地區因陽離子交換作用、碳酸鹽溶解作用及還原作用共同影響下所形成之Na-HCO_3型地下水；以及部分沿海地區受近期海水入侵影響所形成之Na-Cl型地下水。位在中、下游地區地下水之水化學相演化深受地史上海水面變動之影響，現階段該區域之水化學相為在距今6,000年前開始之陸進沉積作用因海岸線後退所造成，其水化學相由原Na-Cl型態因持續受淡水補注進入混合而演化成現階段之Na-HCO_3型態。依據地下水流速、淡水離子濃度及含水層基質的陽離子交換容量等參數推估各水化學相之演化速率分別約為：$(\frac{dX}{dt})_{Na\text{-}Cl\rightarrow Na\text{-}HCO_3} = 1.0\text{~}1.4\ m/yr$，$(\frac{dX}{dt})_{Na\text{-}HCO_3\rightarrow Ca\text{-}HCO_3} = 0.3\ m/yr$，因此推估假設在海水面保持穩定的情況下，在距現今15,000年後，整個蘭陽平原地下水之水化學相將完全轉變為Ca-HCO_3型態。

關鍵字：地下水，水化學相，離子交換，水化學演化，蘭陽平原。

Hydrochemical Evolution of Groundwaters in the Lan-Yang Plain, Taiwan

Tsung-Ren Peng[1*], Tsang-Sen Liu[2] and Chen-Tung Arthur Chen[3]

[1] *Department of Soil and Environmental Science, National Chung Hsing University, Taichung, 402, Taiwan, ROC.*
[2] *Department of Agricultural Chemistry, Taiwan Agricultural Research Institute, Wufeng, 413, Taiwan, ROC.*
[3] *Institute of Marine Geology and Chemistry,National Sun Yat-Sen University, Kaohsiung, 804, Taiwan, ROC.*

(Accepted for publication: August 2, 2001)

The major chemical compositions of groundwaters sampled from 25 wells in the Lan-Yang Plain were analyzed to establish the background water quality, to identify the mechanism of hydrochemical evolution and to interpret the evolution trend of these waters. The results show that groundwaters in the Lan-Yang Plain can be classified into three zones of hydrochemical facies: a Ca-HCO_3 zone in the upstream areas is formed by the dissolution of carbonate minerals in the aquifer; a Na-HCO_3 zone mostly in the middle- and downstream part of the plain is mainly formed by chemical reactions with cation exchange, calcite dissolution and sulfate reduction; and a Na-Cl zone exists in the northern coastal area, where active aquaculturing has allowed in seawater intrusion. The evolution of hydrochemical facies of groundwaters in the middle- and downstream areas is affected by sea level change before 6,000 yBP. The groundwaters in the Na-HCO_3 zone were formed by the regression of seawater since 6,000 yBP and the incoming freshwater changed the original Na-Cl to Na-HCO_3. The evolution rates of these two hydrochemical facies are $(\frac{dX}{dt})_{Na\text{-}Cl\rightarrow Na\text{-}HCO_3} = 1.0\text{~}1.4\ m/yr$ and $(\frac{dX}{dt})_{Na\text{-}HCO_3\rightarrow Ca\text{-}HCO_3} = 0.3\ m/yr$, based on flow column calculations which include factors such as groundwater velocity, the ion concentrations of the fresh water and the cation exchange capacity (CEC) of the aquifer matrix. According to the evolution rates and assuming that the sea level remains the same, water in the Na-HCO_3 zone in change will be wholly transformed to the Ca-HCO_3 type 15000 years in the future.

Key words: Groundwater, Hydrochemical facies, Ion exchange, Hydrochemical evolution, Lan-Yang Plain.

* Corresponding author

前　　言

地下水之化學性質在由補注區至滲出區的漫長流程中，可因不同來源水體的混合、地球化學環境的變化以及遭遇不同的岩石礦物而產生變化。因此，地下水質演化的研究，須配合地下水的地球化學研究和溶質在地下水中傳輸的特性研究，方能對水質演化的過程、結果及未來的發展趨勢有較深入之瞭解。

台灣地區之地下水大都蘊藏在各主要沖積扇平原，如濁水溪沖積扇、蘭陽平原及屏東平原等，由中央地質調查所對上述相關地區所做之沉積環境及水文地質調查研究顯示，各沖積扇或平原在形成過程中，均曾遭遇過地質歷史事件中的海進及海退作用[1-3]。因此，造成地下水水質變化之主要歷程可能有：淡水層受淡水補注、淡水層受海水侵入而鹽化、鹹水層受淡水稀釋而淡化、受淡化之鹹水層再次受海水侵入及鹹水層持續受海水侵入等作用。基本上，水質的演化皆是由於含水層在淡化和鹽化的過程中，因不同化學性質的水體混合所造成。而反應作用是爲達到新環境平衡所做的調整，因此，環境如無急遽變遷，區域性水化學相的變化是緩慢且漸變的，在時間尺度而言，區域性水—岩反應所造成地下水之水化學相的改變，在常溫、常態下是以屬地質時間尺度計量。根據Edmunds和Walton對英國一含水層間隔十餘年的二次基本水質比較認爲，含水層中碳酸鹽平衡、離子交換反應作用及水化學相的分佈，是不易受相關地下水開發行爲所影響，是地質時間尺度，但個別離子濃度的變化則可能會受地表土地利用的型態影響[4]，如一些鹽類離子會因農業活動而造成濃度增加。部份沿海地區造成有顯著離子濃度改變的原因，咸認與海水入侵污染有關，造成沿海地區地下水海水入侵的主要原因來自陸區淡水水壓急劇變小，相對而言，海水有較大之水壓，進而造成海水侵入。一般而言，因土地利用造成局部小區域的海水入侵的現象是屬短時間尺度。

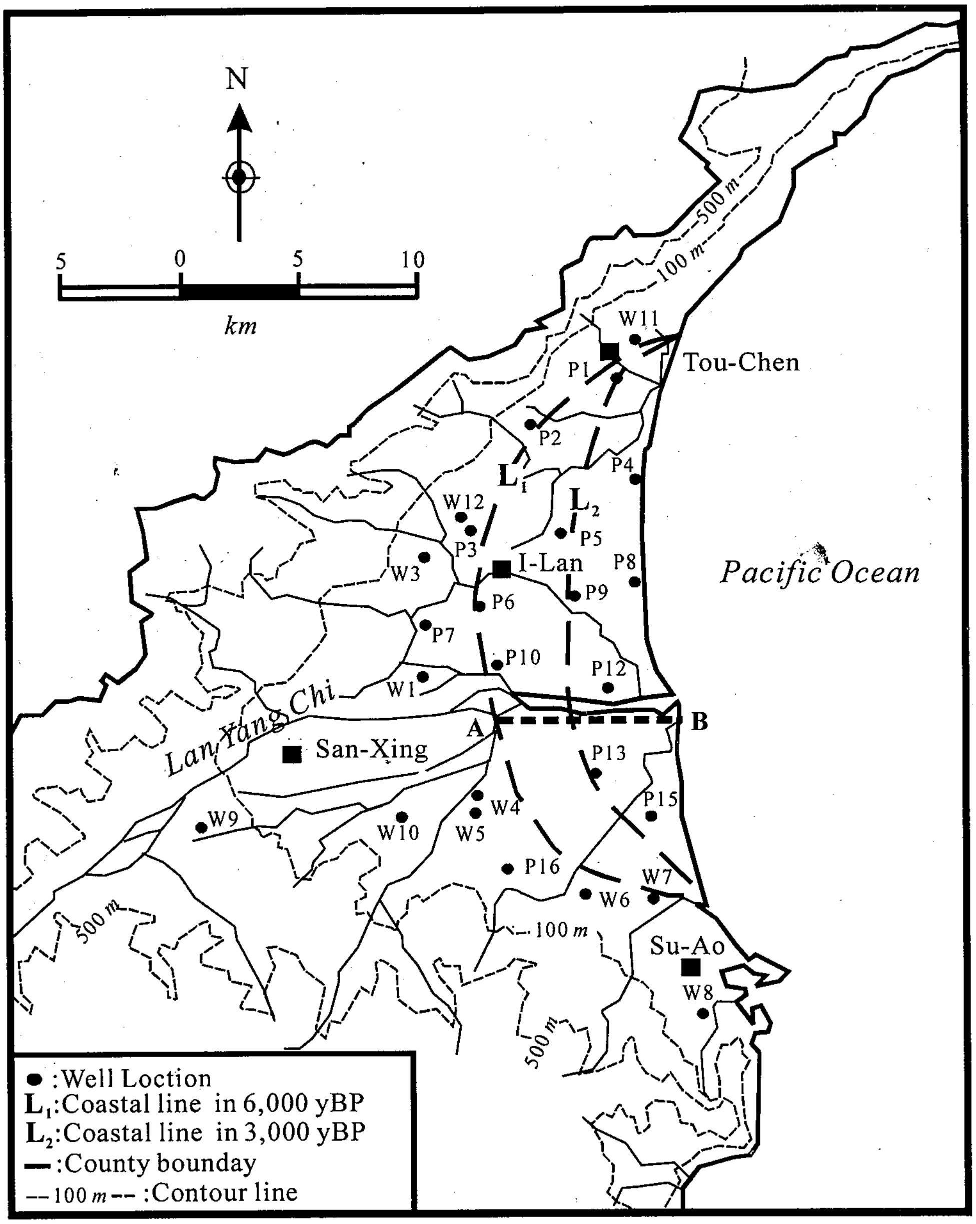
蘭陽平原位於台灣本島東北部(圖一)，平原是由全新世沖積層、更新世地層及始新世、中新世基盤地層所構成。在蘭陽平原南側之蘇澳附近山區則有石灰岩及白雲石礦床之分佈[5][6]。全新世沖積層主要由礫石、砂、泥質細砂及黏土所構成，爲本區地下水主要蘊藏所在[7]，根據地球物理探測結果顯示，沖積層厚度約300~400 m，越向平原中心越厚[8]，其內之沉積物主要來自雪山山脈的硬頁岩和石英岩以及來自中央山脈的板岩、片岩和大理岩[5][7]。根據黏土礦物分析[9]，在含水層沉積物中，伊來石百分比含量高達83%左右，而高嶺石與蒙脫石之含量很低，表示蘭陽沖積平原之沉積物的風化程度很低。此外，對碳酸鹽系統而言，沉積物中亦含有不可忽視的碳酸鹽物質[10]。

根據中央地質調查所對本研究區之沉積學調查研究及整理台灣附近晚更新世以來海水面之變動資料顯示，末次冰期(18,000 yBP, yBP = years before present)之前[3]。本研究區正處於一低海水面時期，末次冰期之後至6,000 yBP之間，全球海水面上升處於海進狀態，此時本區之古海岸線逐漸向陸側退縮。6,000 yBP之後，海水面趨於穩定[11][12]，當時蘭陽平原之沉積盆地逐漸被沉積物充填而變淺，古海岸線也由內陸地區逐漸擴展至現今位置(圖一)。

根據本研究區水文地質資料之綜合研析[13]，在0~150 m 的上部自由含水層，其導水係數(transmissivity)約在0.42~2.92 m^2/min，而水力傳導係數(hydraulic conductivity)約在7×10^{-5}~8×10^{-4} m/sec。配合地下水與地表溪水之水文同位素研究[14]，顯示蘭陽平原上部自由含水層內之地下水補注區域大致是分佈在頭城—宜蘭—羅東連線以西之地區，其入滲之水源大部分來自入滲區附近的地表水源，而來自山區地層側向流的部份較少，區域地下水之平均流速約爲1.4 m/yr。近年來因沿海地區養殖漁業盛行，短時間內大量抽用地下水而造成部分地區之地下水有鹽化現象，尤以礁溪附近之大塭地區爲甚。地下水鹽化之原因可能爲海水入侵，亦可能爲養殖池鹹水下滲汙染所致[10][15][16]。近年政府積極推動地層下陷防治之相關政策工作[17]，以減緩或停止在沿海地區大量抽取地下水，如果此工作得以成功，沿海地區之海水入侵、地層下陷等現象將獲得改善。

過去對於地下水化學性質演化的研究，主要是根據水質分析的結果，由地下水的化學類型、個別的溶質濃度和地質的狀況，來研判地下水在流程中曾經發生過的地球化學反應[18-23]，例如總溶解固體濃度(TDS)會隨地下水在含水層中的時間增加而增高；主要陰離子沿流程演化分佈的情形，由上游至下游之分佈依序爲$HCO_3^- \rightarrow HCO_3^- + SO_4^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + Cl^- \rightarrow Cl^-$；主要陽離子的變化趨勢一般由上游至下游，是由$Ca^{2+}$漸變爲$Na^+$[24]。近十餘年來結合地球化學反應和溶質傳輸特性的相關研究迅速發展[4,25-29]，使我們能深入瞭解控制地下水質演化的機制。

因此，本研究之目的即以地下水中主要化



圖一 本研究二十五口地下水採樣井之位置圖

Fig. 1. Location of the 25 groundwater wells sampled in this study. Segment AB is the flow column as mention in Fig. 8 Paleo-coastal lines L_1 and L_2 are redrawn from reference (3).

學組成爲基礎，建立蘭陽平原區域性之背景水化學相及瞭解其成因；在瞭解控制地下水質演化的地球化學反應機制後，結合溶質傳輸的模擬，進一步探討未來可能之演變趨勢，期能做爲相關污染研究之比較依據，並提供做爲研究地區水資源規劃利用之參考指標。

材料與方法

一、研究材料

本研究地下水標本主要採自自來水公司之抽水井及水利局之水位觀測井(圖一)，選擇此二單位水井的主要原因是它們有較爲完整的井錄資料，包括濾水管深度、地層柱狀層序資料、水位等，可供作爲水文地質及地下水水文環境方面的參考依據。

自來水公司所屬抽水井包括W1、W3~W12等十一口抽水井，其分佈主要在近山麓地區，濾水管深度分佈約在10~100 *m*間(表一)。水利局所屬的水位觀測井主要分佈在平原內之中、下游地區，其濾水管深度分佈約在40~70 *m*間，包括P1~P10、P12、P13、P15及P16等十四口觀測井。上述各井附近之土地利用型態，除P5井附近爲水田耕作區、P4及P8井位於本

表一 本研究各採樣井地下水之化學分析結果

Table 1. Results of chemical analysis on groundwaters in this study

Sample	Well Location	Sampling Date	Screen Depth	pH	TDS*	Alk.*	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
			(m)		(mg/L)	(mg/L)	(meq/L)						
$Ca\text{-}HCO_3$ zone													
W1	Shen-Gou (深溝)	Jun-94	3~57	7.4	117	50	0.58	1.05	0.22	0.03	0.92	0.50	0.08
W3	Zhen-Shan (枕山)	Jun-94	26~34, 51~63	6.8	113	46	0.41	1.00	0.26	0.00	0.70	0.65	0.23
W4	Guang-Xin (廣興)	Jun-94	8~12	6.8	172	119	0.66	1.45	0.39	0.03	1.80	0.87	0.14
W5	Guang-Xin (廣興)	Jun-94	13~47, 55~60	7.1	234	143	0.66	1.30	0.70	0.03	2.46	0.60	0.11
W6	Shun-An (順安)	Jun-94	55~100	7.0	247	76	0.33	0.70	0.26	0.00	1.26	0.60	0.23
W7	Long-De (龍德)	Jun-94	5~7	7.6	138	141	0.41	2.00	0.52	0.03	2.67	0.33	0.28
W8	Su-Ao (蘇澳)	Jun-94	~5	6.6	204	131	0.16	1.60	0.26	0.03	1.75	0.37	0.17
W9	Tian-Song-Pi (天送埤)	Jun-94	~30	7.2	327	190	0.99	1.80	0.83	0.00	3.38	1.08	0.06
W10	Da-Yin (大隱)	Jun-94	35~66	7.1	122	63	0.49	0.95	0.26	0.03	1.08	0.42	0.11
W11	Tou-Chen (頭城)	Jun-94	20~100	7.5	114	40	0.49	1.00	0.35	0.03	0.75	0.54	0.20
W12	Long-Tan (龍潭)	Jun-94	17~43, 55~97	7.2	97	29	0.49	0.80	0.30	0.03	0.52	0.56	0.23
P3	Long-Tan (龍潭)	Jun-94	65~70	8.1	158	73	0.58	1.20	0.39	0.03	1.43	0.48	0.20
P10	Qi-Xian (七賢)	Jun-94	45~50	8.0	352	192	0.90	2.30	0.57	0.03	3.74	1.06	0.03
P15	Li-Ze (利澤)	Jun-94	35~40	8.6	127	45	0.41	0.95	0.52	0.03	0.87	0.50	0.34
$Na\text{-}HCO_3$ zone													
P1	Er-Chen (二城)	Jun-94	45~50	8.6	457	260	0.25	0.25	4.09	0.23	5.08	0.50	0.17
P2	Jiao-Xi (礁溪)	Jun-94	40~45	7.3	266	164	0.49	0.85	1.52	0.03	2.97	0.35	0.25
P5	Dong-An (東安)	Jun-94	40~45	7.3	384	262	0.99	1.40	1.61	0.05	4.75	0.04	0.37
P6	Guang-Fu (光復)	Jun-94	40~45	7.7	693	465	0.66	0.65	4.74	0.26	8.92	0.02	0.20
P7	Yuan-Shan (員山)	Jun-94	45~50	8.1	287	158	0.41	0.90	1.87	0.00	3.10	0.23	0.56
P9	Zhuang-Wei (壯圍)	Jun-94	50~55	8.0	407	267	1.15	0.85	2.18	0.13	5.20	0.02	0.06
P12	Xin-Nan (新南)	Jun-94	45~50	7.8	394	254	1.32	1.15	1.61	0.10	4.90	0.27	0.03
P13	Wu-Jie (五結)	Jun-94	60~65	7.8	675	428	0.99	0.50	5.26	0.54	8.28	0.04	0.06
P16	Dong-Shan (冬山)	Jun-94	40~45	7.9	447	245	0.49	1.45	2.91	0.08	4.77	0.58	0.62
Na-Cl zone													
P4	Da-Fu (大福)	Jun-94	40~45	7.8	32384	125	87.20	25.20	450.18	10.05	2.41	40.18	508
P8	Guo-Ling (過嶺)	Jun-94	45~50	7.4	25645	177	51.33	18.46	369.01	7.80	3.28	17.97	418

*: TDS = Total dissolved solid; Alk. = Alkalinity.

研究區北部沿海地區，附近爲宜蘭地區重要之漁塭養殖區外，其餘各採樣井附近並無特定之型態。

經各採樣井濾水管深度、地層柱狀層序資料、水位等資料之綜合研析，各採樣井濾水管大多位在蘭陽平原上部自由含水層內[13]。根據採樣井之放射性碳、氚之同位素定年分析結果[14]，基本上自來水公司之抽水井水樣之碳十四年代經校正後均顯現爲現代水，而氚濃度亦顯示出現代水(約3 TU)的訊號；而位於地下水系中、下游地區之水利局之水位觀測井水樣之碳十四年代分佈從500~9,500 yBP，氚濃度之分佈從0~4 TU。

二、標本測定

標本之採樣在1994年六月間配合其他水文地質相關研究進行。所有地下水標本取樣之前，均先啓動抽水幫浦抽水約半小時，先抽去約三倍井管體積之水量(以抽水幫浦之流量估計)，確保所取水樣能具代表性。

所採之水樣先以0.45 μm濾紙過濾，再分裝在二個500 mL之PE瓶內，其中一瓶加入幾滴濃硝酸使水樣酸化至pH<2供主要陽離子測定用。現場同時測定溫度、pH值及總溶解固體(TDS)等項目。標本運回實驗室後以感應耦合電漿光譜儀(ICP-AES)測定Ca^{2+}、Mg^{2+}、Na^+、K^+等主要陽離子，以離子色層分析儀(IC)測定SO_4^{2-}、Cl^-等主要陰離子，而HCO_3^-之濃度則是利用酸滴定法測得水樣之總鹼度，再根據其與pH值之關係求得[30][31]。測定數據列於表一，除了P6和W6外，其他各水樣的離子價數平衡誤差都在+11%和-12.4%之間，正數代表陽離子總價數高於陰離子總價數，負數代表陰離子總價數高於陽離子總價數，一般而言在可接受的實驗室誤差範圍在5%(高TDS)和10%(低TDS)之間。造成本研究離子價數平衡誤差的原因，研判是其他未檢驗之次要溶質的濃度影響所造成。

結果與討論

一、水化學相分佈及變化之探討

本研究水質數據的處理是利用Piper菱形圖法，做爲探討地下水之水化學相的分類及演化的依據。Piper菱形圖的原理是計算各主要陰、陽離子的當量濃度(equivalent charge concentration)在水體中所佔的相對百分比繪製在菱形圖上[32][33]，以瞭解水樣標本之主要離子特徵。依Piper菱形圖分析結果顯示(圖二)，本研究區之地下水可歸納成Ca-HCO_3、Na-HCO_3及Na-Cl三區帶之水化學相。與中央地質調查所[34]測定本研究區部分水利局觀測井之基本水質比較，相關測井二時間階段之水化學相特徵相同，此結果也說明區域性水—岩反應所造成地下水之水化學相的改變，在常溫、常態下是不易變化的[4]。

本研究區地下水之水化學相依其地理位置分佈(圖三)，分述如下：

1. Ca-HCO_3區帶：

Ca-HCO_3區帶地下水爲典型之淡水類型，主要分佈在平原邊緣近山麓之地區，包括W1、W3~W12、P3、P10及P15等十四口採樣井。此區帶地下水之主要離子特徵爲Ca^{2+}之濃度值要比Na^+離子爲高，而$Na^+/(Ca^{2+}+Mg^{2+})$之比值分佈在0.13~0.38，Cl^-/HCO_3^-之比值分佈在0.01~0.44，顯示有較高HCO_3^-及$Ca^{2+}+Mg^{2+}$含量(表二)。造成此類水化學相地下水之地球化學作用主要爲含水層中碳酸鹽礦物基質受碳酸之溶解作用造成[35][36]，其化學反應式如下：

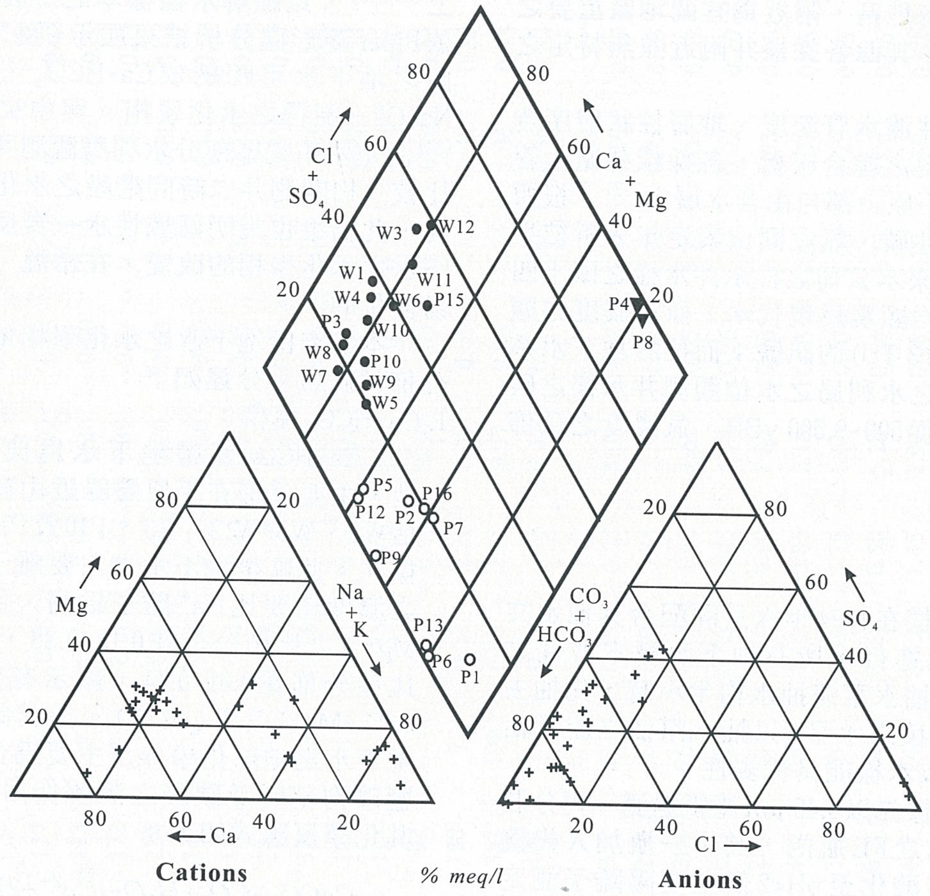
$$CaCO_3+CO_2+H_2O \leftrightarrow Ca^{2+}+2HCO_3^- \cdots\cdots (1)$$

一般而言，河水、新入滲之地下水或淺層地下水等與近期大氣循環天水(meteoric water)較爲有關之淡水多屬此類型之水質。

Ca-HCO_3區帶之地下水主要取自山麓或淺層之自來水公司抽水井，因長期抽水關係，導致地面水在抽水井洩降錐附近，引進大量地表水源並快速補充地下水，使得這些水質表現出較低的TDS測值。根據水質演化程式WATEQ4F計算方解石($CaCO_3$)和白雲石($CaMg(CO_3)_2$)的飽和指數(saturation index, SI)，SI之定義爲：

$$SI = \log \frac{IAP}{K} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

其中IAP爲水－岩反應中之離子活度乘積(ion activity product)，K爲反應之平衡常數。若SI=0，表示基質礦物與地下水溶液間達成化學反應平衡；SI<0表示爲未飽和狀態，基質礦物則有溶解之趨勢；SI>0表示爲過飽和狀態，則基質礦物則有沉澱之趨勢。計算結果顯示Ca-HCO_3區帶之地下水樣其溶液大都未達到方解石和白雲石之溶解飽和度(圖四)，SI平均值分別爲-0.8與-2.2，表示這些地下水駐留在含水層中的時間極爲短暫，



圖二　二十五口採樣井地下水水質之Piper圖

Fig. 2. The Piper diagram showing chemical characters of groundwaters from 25 wells. ●: Ca-HCO$_3$ type; ○: Na-HCO$_3$ type; ▼: Na-Cl type.

由放射性碳、氚同位素之定年測定結果亦指出這些採樣井之水樣年代大多屬於現代水[14]；另一造成低TDS的可能原因為在補注區至抽水井間的流徑中，因經長期大量淡水流經淋洗的結果，原含水層中易溶的礦物已消耗殆盡而無法再釋出溶質，使得地下水與含水層之基質礦物間難於達成溶解平衡的狀態。由圖五(a) Ca^{2+}與HCO_3^-濃度關係圖顯示，在此區帶中，Ca^{2+}與HCO_3^-兩者間有極好之線性關係，亦顯示碳酸鹽礦物正進行溶解作用。

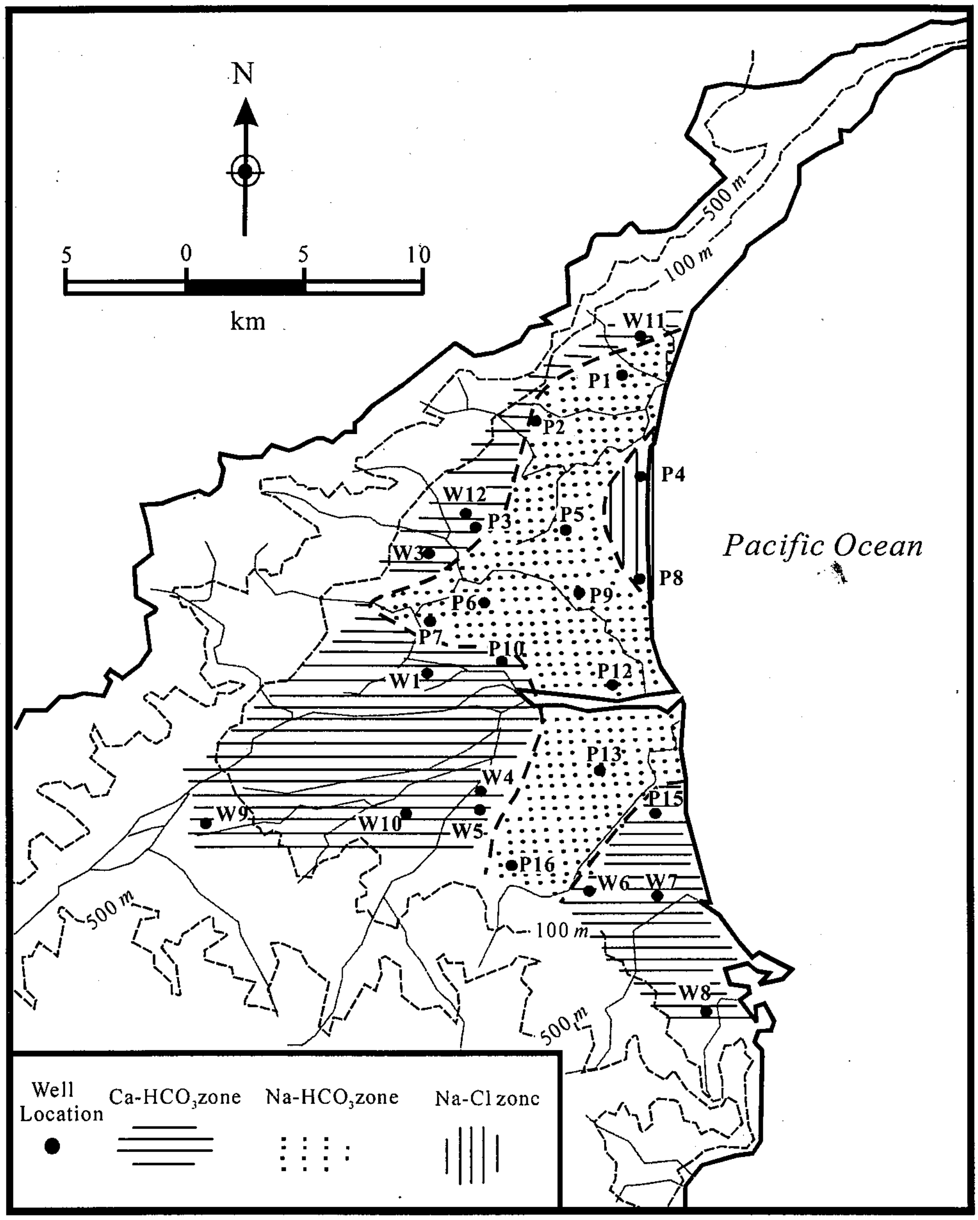
2. Na-HCO$_3$區帶：

Na-HCO$_3$區帶之地下水包括P1、P2、P5、P6、P7、P9、P12、P13及P16等九口採樣井，大多分佈在蘭陽平原的中、下游一帶。相對於Ca-HCO$_3$區帶之地下水，此區帶地下水有較高之Na^+及較低之Ca^{2+}濃度，其$Na^+/(Ca^{2+}+Mg^{2+})$之比值分佈在0.65~8.18(表二)，平均值較Ca-HCO$_3$區帶之地下水為高。

造成此區帶地下水之水質特徵與Ca-HCO$_3$區帶相異之原因主要為陽離子交換作用之結果[29][30]，其化學反應式如下：

$$\left[\begin{array}{l}\frac{1}{2}Ca^{2+}+Na\text{-}X \leftarrow\rightarrow Na^{+}+\frac{1}{2}Ca\text{-}X_2,\ K_1\\ \frac{1}{2}Mg^{2+}+Na\text{-}X \leftarrow\rightarrow Na^{+}+\frac{1}{2}Mg\text{-}X_2,\ K_2\end{array}\right.$$
$$K_1 > K_2 \quad\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

此反應結果造成Ca^{2+}、Mg^{2+}濃度降低而Na^+濃度升高，$Na^+/(Ca^{2+}+Mg^{2+})$之比值越高，代表陽離子交換作用越顯著[22,23,26-28]。但在本研究中，Na-HCO$_3$區帶地下水之Mg^{2+}濃度與Ca-HCO$_3$區帶並無顯著之差異(表一)，表示此區帶之陽離子交換作用主要是以Ca^{2+}取代Na^+為主。在地下水中Ca^{2+}取代被基質吸附的Na^+的同時，由於Ca^{2+}濃度降低的緣故，促使反應式(1)的進行，造成HCO_3^-濃度增加。由主要陽離子濃度與TDS的關係顯示(圖六)，Ca^{2+}和Mg^{2+}的濃度隨TDS變化的趨勢並不明顯，Na-HCO$_3$區帶之Ca^{2+}濃度分佈略比Ca-HCO$_3$區帶為低，而Na^+濃度則明顯的



圖三　蘭陽平原各水化學相之地理分佈圖

Fig. 3. Distribution of the hydrochemical facies in the Lan-Yang Plain.

隨TDS的增加而升高；由圖五(b)二區帶Ca^{2+}與Na^{+}濃度關係圖顯示，在Ca-HCO_3區帶中Ca^{2+}與Na^{+}濃度間並無明顯關係，而在Na-HCO_3區帶中，隨著Ca^{2+}濃度降低而Na^{+}濃度似有線性增加之關係，這亦驗證此陽離子交換作用的進行。

在陰離子方面，Cl^-/HCO_3^-之比值分佈在0.01~0.18，同樣顯示有較高之HCO_3^-含量，亦為淡水型之水質特徵(表二)；另主要特徵為HCO_3^-/SO_4^{2-}的比值分佈在8.22~446間，遠大於Ca-HCO_3區帶地下水之0.93~8.09(表二)，顯示有相對較高之HCO_3^-濃度。由主要陰離子濃度與TDS的關係顯示(圖六)，Cl^-的濃度並沒有隨TDS變化的影響而有明顯的走向趨勢，Na-HCO_3區帶之SO_4^{2-}濃度分佈略比Ca-HCO_3區帶為低，最為顯著的是HCO_3^-的濃度隨著TDS的增加而增加的現象，此現象初步可由反應式(1)的進行來說明。但此區帶地下水SO_4^{2-}有較低之濃度，亦可能是由於SO_4^{2-}在還原條件下進行還原反應所造成HCO_3^-濃度增高[(28)(33)(37)]，其反應式如下：

$$SO_4^{2-}+2CH_2O \leftrightarrow H_2S+2HCO_3^- \cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

一般而言，位於下游地區受壓含水層(confined aquifer)之地下水大多處於還原環境，因此，有利於此還原作用的進行，而本

表二 各水化學相區帶地下水之相關礦物的飽和指數與離子濃度比值

Table 2. Selected saturation indices of minerals and ion concentration ratios for groundwaters in each hydrochemical facies zone

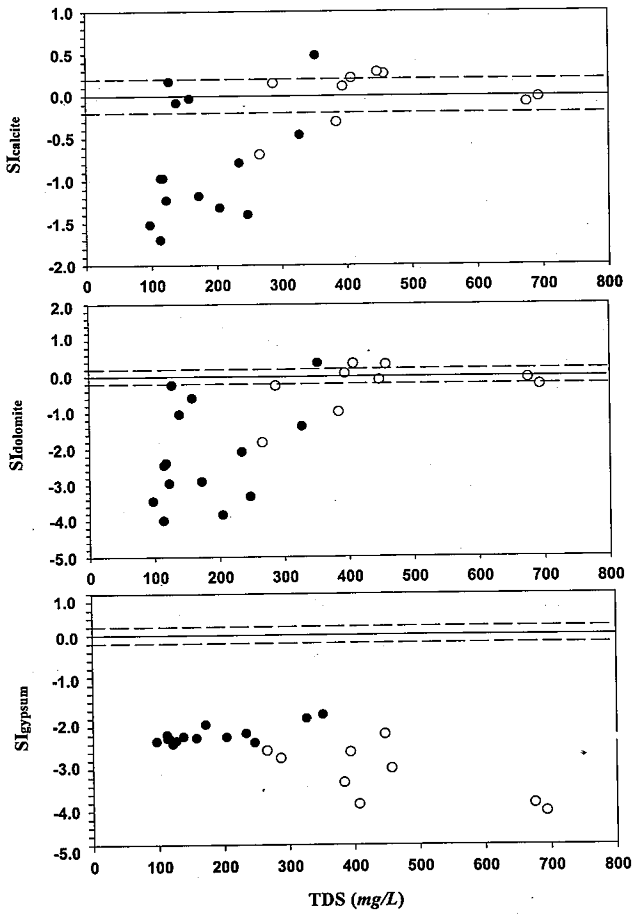
Sample	$SI_{calcite}$*	$SI_{dolomite}$	SI_{gypsum}	$Na^+/(Ca^{2+}+Mg^{2+})$	Cl^-/HCO_3^-	HCO_3^-/SO_4^{2-}
				(meq ratio)		
Ca-HCO_3 zone						
W1	-0.97	-2.39	-2.48	0.13	0.09	1.84
W3	-1.70	-3.99	-2.39	0.18	0.33	1.08
W4	-1.18	-2.90	-2.14	0.18	0.08	2.07
W5	-0.79	-2.08	-2.35	0.36	0.04	4.10
W6	-1.40	-3.32	-2.57	0.25	0.18	2.10
W7	-0.08	-1.04	-2.43	0.22	0.10	8.09
W8	-1.32	-3.83	-2.44	0.15	0.10	4.73
W9	-0.46	-1.37	-2.00	0.30	0.02	3.13
W10	-1.23	-2.95	-2.60	0.18	0.10	2.57
W11	-0.97	-2.45	-2.47	0.23	0.27	1.39
W12	-1.52	-3.45	-2.54	0.23	0.44	0.93
P3	-0.03	-0.59	-2.46	0.22	0.14	2.98
P10	0.48	0.37	-1.91	0.18	0.01	3.53
P15	0.17	-0.23	-2.53	0.38	0.39	1.74
Na-HCO_3 zone						
P1	0.26	0.32	-3.19	8.18	0.03	10.16
P2	-0.69	-1.82	-2.76	1.13	0.08	8.49
P5	-0.31	-0.98	-3.52	0.67	0.08	119
P6	-0.02	-0.24	-4.21	3.62	0.02	446
P7	0.15	-0.25	-2.94	1.43	0.18	13.48
P9	0.21	0.35	-4.04	1.09	0.01	260
P12	0.11	0.08	-2.80	0.65	0.01	18.15
P13	-0.08	-0.05	-4.02	3.53	0.01	207
P16	0.28	-0.10	-2.38	1.50	0.13	8.22
Na-Cl zone						
P4	-	-	-	4.01	211	0.06
p8	-	-	-	5.29	127	0.18

*: $SI = \log \frac{IAP}{K}$，IAP = ion activity product, K = equilibrium constant.

區帶地下水也常見有高濃度的硫化物[21]。而根據石膏(gypsum)礦物之飽和指數計算結果(圖四)，SI之平均值爲-3.3，顯示爲未飽和狀態，因此不會因產生石膏沉澱而造成地下水SO_4^{2-}濃度降低。因此，造成此區帶地下水HCO_3^-濃度增加的貢獻主要來自碳酸鹽的溶解及SO_4^{2-}發生還原作用。

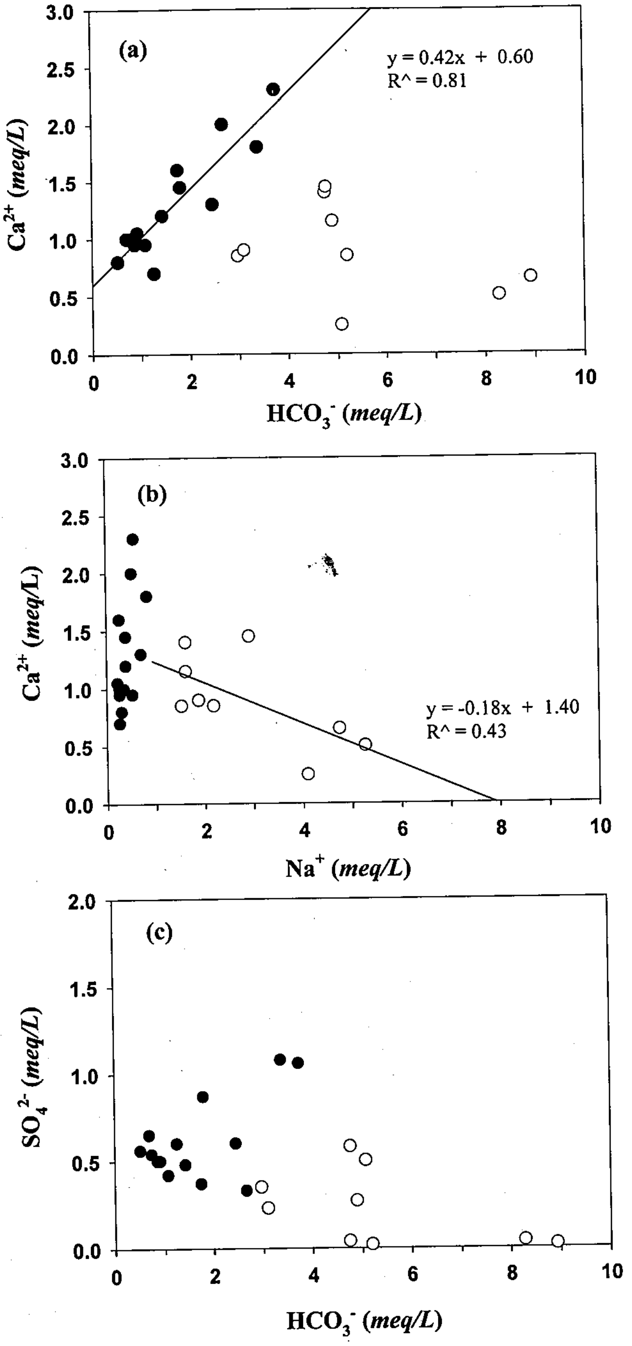
因爲在進行Ca^{2+}取代被基質吸附的Na^+的陽離子交換作用時，會由於Ca^{2+}濃度降低的緣故，促使碳酸鹽的溶解。而另一方面由於SO_4^{2-}在還原條件下進行還原反應會造成HCO_3^-濃度增高，會促使碳酸鹽的沉澱[28][37]。可能因此這二種作用同時進行而產生互相干擾的情況，使得碳酸鹽溶解及SO_4^{2-}的還原作用均不顯著[33][37]，或許這也是造成此區帶地下水中Ca^{2+}和SO_4^{2-}濃度相較於Ca-HCO_3區帶而言，並沒有顯著降低的原因。同時也因互相干擾的因素，造成此區帶地下水中Ca^{2+}與HCO_3^-及SO_4^{2-}與HCO_3^-間並沒有因發生相關作用，而彼此間有良好之線性關係(圖五(a)和(c))[28][33][37]。

由方解石和白雲石之飽和指數計算結果顯示(圖四)，SI之平均值分別爲-0.0與-0.3，表示此區帶之地下水大都接近溶解平衡的狀態，但此平衡狀態爲含水層基質爲Na-X的環境下，由於陽離子交換作用、碳酸鹽溶解作用及SO_4^{2-}的還原作用三者共同所達成之化學暫態平衡。若此區帶之地下水持續受上游Ca-HCO_3型態之淡水所淋洗，含水層基質因陽離子交換作用將漸次轉變爲Ca-X_2，地下水中



圖四　Ca-HCO$_3$ 與 Na-HCO$_3$ 二區帶地下水之方解石、白雲石及石膏的溶解飽和濃度指數。正數代表超飽和，負數代表未飽和；0 ± 0.2 內的部分可視水樣與礦物達成溶解平衡狀態

Fig. 4. The SI for calcite, dolomite and gypsum of groundwaters in the Ca-HCO$_3$ (●) and Na-HCO$_3$ (○) zones. Dissolution of minerals should occur if the SI is positive. The water is undersaturated when SI is negative. The SI indices within ± 0.2 of zero should be considered as zero (100% saturation).



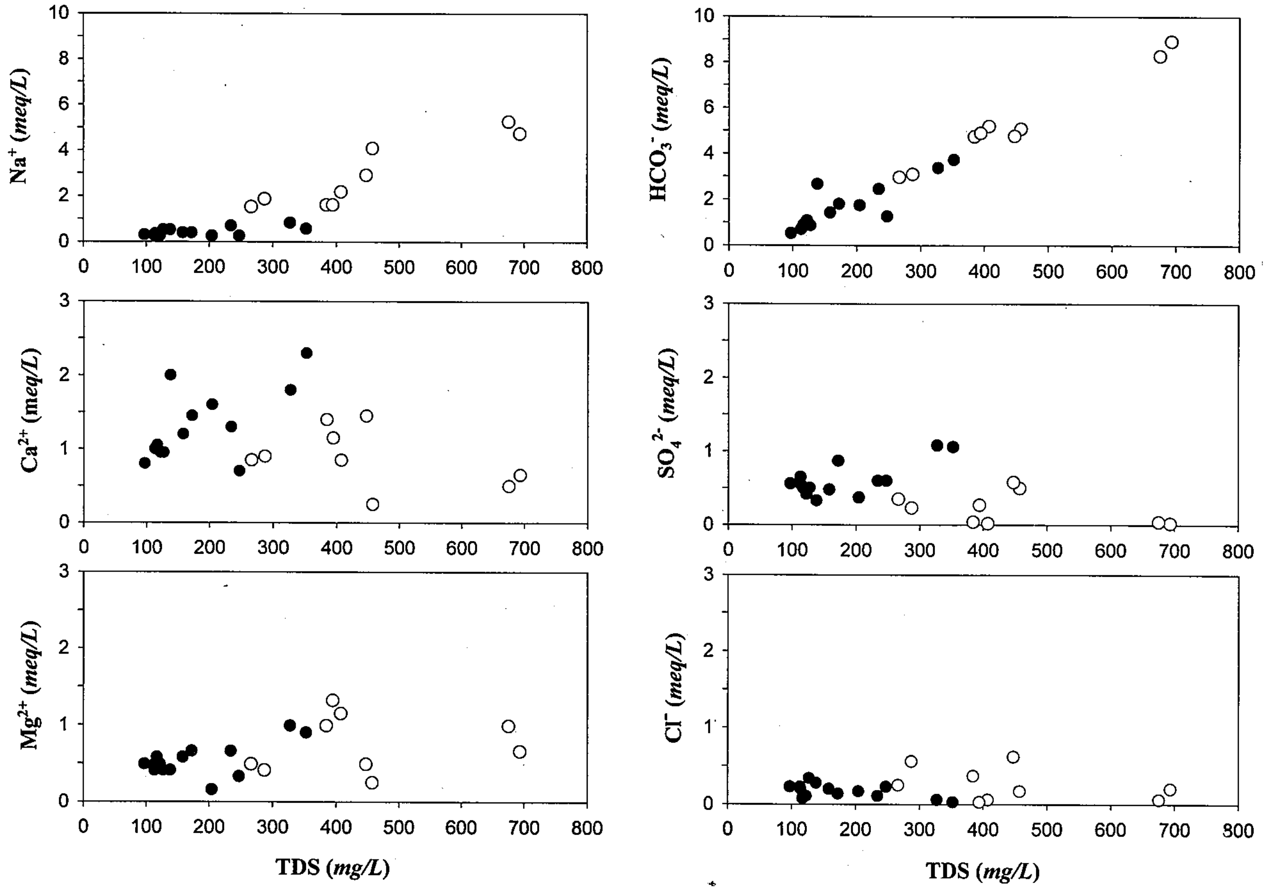
圖五　Ca-HCO$_3$ 與 Na-HCO$_3$ 二區帶地下水中 (a) Ca^{2+} 與 HCO_3^-、(b) Ca^{2+} 與 Na^+ 及 (c) SO_4^{2-} 與 HCO_3^- 間之濃度關係圖

Fig. 5. Relation between (a) Ca^{2+} concentration vs. HCO_3^- concentration, (b) Ca^{2+} concentration vs. Na^+ concentration and (c) SO_4^{2-} concentration vs. HCO_3^- concentration for groundwaters in the Ca-HCO$_3$ (●) and Na-HCO$_3$ (○) zonoes.

之 Na^+ 濃度也將逐漸被稀釋。在含水層 Na-X 基質因離子交換作用全部轉變爲 Ca-X_2 後，Na-HCO$_3$ 區帶之地下水最終則會被 Ca-HCO$_3$ 型態之水所取代，使含水層中之溶質與基質間達到眞正的化學平衡。因此，Na-HCO$_3$ 型態之地下水被視爲是含水層在淡化過程中的中間產物[33][38][39]。根據放射性碳、氚同位素之定年測定結果[14]，Na-HCO$_3$ 區帶之地下水大都顯現有現代水與古水混合的現象，也說明此區帶正進行近期補注之淡水與原含水層之孔隙水兩者間的混合作用。

3. Na-Cl 區帶：

本區帶地下水局部分佈在蘭陽平原北側沿海養殖區一帶，包括 P4 及 P8 二採樣井。由表一之數據顯示，此二水樣之 Na^+ 及 Cl^- 的濃度相對極高，同時也顯現出高 TDS 測値；由表二相關離子濃度之比值關係，因極高之 Na^+、



圖六 $Ca\text{-}HCO_3$與$Na\text{-}HCO_3$二區帶地下水中主要陰、陽離子濃度與TDS之關係
Fig. 6. Major ion concentrations vs. TDS for groundwaters in the $Ca\text{-}HCO_3$ (●) and $Na\text{-}HCO_3$ (○) zones.

Cl^-及SO_4^{2-}濃度之關係，顯示本區帶地下水與前述二區帶在$Na^+/(Ca^{2+}+Mg^{2+})$、Cl^-/HCO_3^-及HCO_3^-/SO_4^{2-}比值上有明顯之區隔。沿海地區Na-Cl區帶地下水之形成過程，推估爲原本屬$Na\text{-}HCO_3$區帶之地下水，含水層之基質爲Na-X，近年因養殖漁業盛行，短時間內大量抽用地下水而導致海水侵入[10][15]，Cl^-遂取代HCO_3^-成爲地下水中之最主要之陰離子組成，在此轉變鹽化的過程中，並不會產生過渡平衡的水質型態，而直接形成Na-Cl型水質[39]。以本研究而言，此海水入侵污染之現象，並未在蘭陽平原其他沿海地區出現，因此，海水入侵之原因應與蘭陽平原北側沿海養殖區之土地利用行爲有關。

綜合上述之討論，蘭陽平原地下水的水化學演化主要過程爲：上游地區主要以碳酸鹽基質溶解所形成之$Ca\text{-}HCO_3$型地下水補注進入含水層後，在中、下游地區與該處含水層Na-X基質進行陽離子交換作用。在Ca^{2+}取代被基質吸附的Na^+的同時，由於Ca^{2+}濃度降低的緣故，促使碳酸鹽的溶解，同時也由於SO_4^{2-}發生還原作用，遂形成以$Na\text{-}HCO_3$型態爲主之地下水。部分沿海地區因受近期海水入侵影響，使得水化學相由$Na\text{-}HCO_3$變爲Na-Cl型態。

二、地下水演化與海水面變動之關係

根據沉積物之沉積環境的研究[3]，18,000 yBP之後，蘭陽平原之沉積物歷經海進及陸進之過程，其古海岸線也受此地史上海進及陸進的影響而有所變遷。18,000 yBP之前的海岸線在現今之東側，之後，海水面上升海岸線向西(陸側)移動，至6,000 yBP時，海岸線大致退縮至W11-P2-P6-P10-W6-W7各井沿線地區(圖一)。6,000 yBP之後，海水面趨於穩定[11][12]，此時沉積物逐漸向東側充填造成陸進之沉積型態，致海岸線也逐漸向東遷移，至3,000 yBP時，海岸線大致位在W11-P5-P13-P15南側沿線地區(圖一)；之後，古海岸線逐漸擴展至現今位置[3]。

以前述水化學相之地理分佈、主要化學反

應作用及水化學變化之特徵的探討，配合上述沉積物之沉積環境及古海岸變遷的資訊，蘭陽平原地下水水質之演化歷程大致描述如下：蘭陽平原為一河口沖積扇沈積，源自西側雪山山脈與南側中央山脈之各溪夾帶侵蝕碎屑物進入平原後，與蘭陽溪主流所形成之沖積扇，共同組成蘭陽平原。在18,000 yBP之前為低海水面時期，當時之海岸線在現今之東側，故入滲所形成之地下水為類似地表淡水之Ca-HCO_3水化學相，主要為碳酸鹽碎屑溶解所造成，當時含水層之基質為Ca-X_2。之後，在18,000~6,000 yBP間發生海侵事件，古海岸線向內陸移動，最遠約向內陸推進六公里左右，此時淹沒在海水環境中之沉積物，因受海水之主要離子Na^+及Cl^-的影響，沉積物孔隙間之水化學相由Ca-HCO_3轉變成Na-Cl型態，以Ca-X_2為主之基質也因Na^+取代Ca^{2+}之離子交換作用轉變為Na-X，致沈積物中的表面位址吸附有高比率之Na^+。

6,000 yBP之後，海水面趨於穩定，因陸進沉積作用，古海岸線由內陸地區逐漸擴展至現今之位置。在此過程中，來自補注區之Ca-HCO_3型態的淡水與沉積物孔隙間之Na-Cl型態的鹽水遭遇，因而產生了水化學的演化。因淡水持續不斷引進且海岸線逐漸向海側移動，Na-Cl型態的孔隙水逐漸被Ca-HCO_3型態的水稀釋終而取代，但新進入的Ca-HCO_3型態地下水必須和地層之Na-X基質重新取得化學上的平衡，因而發生了Ca^{2+}取代基質上之Na^+的陽離子交換作用，作用的結果造成現今Na-HCO_3區帶地下水之分佈。雖然地表補注的Ca-HCO_3型淡水逐漸取代了原先的地層Na-HCO_3型之孔隙水，但補注的淡水量尚未能夠使中、下游地區之地層基質和地下水達成真正的化學平衡狀態。因此，Na-HCO_3區帶之地下水若持續受上游補注區淡水補充進入而不再有海水侵入的情況，在含水層基質全部轉變為Ca-X_2後，原被交換進入地下水中之Na^+受補注之淡水稀釋、帶離終而被Ca^{2+}取代，此將導致現階段Ca-HCO_3區帶之地下水所涵蓋的區域，隨時間的增加逐漸向下游擴展，終將涵蓋整個蘭陽平原。

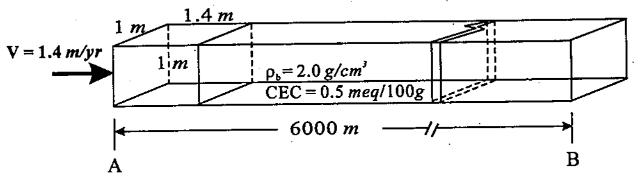
在上游補注區Ca-HCO_3區帶地區，因地下水駐留在含水層中的時間極為短暫，或因含水層經長期大量淡水流經淋洗的結果，使得地下水與含水層之基質礦物間難於達成平衡的狀態。6,000 yBP最高海水面之古海岸線與現階段Ca-HCO_3及Na-HCO_3區帶之界線極為相符，這也說明在Ca-HCO_3區帶之地下水演化並未曾受過海水的影響，而Na-HCO_3區帶之地下水確曾受海進沉積事件的影響，而顯示出其水化學演化特徵。現階段部分沿海地區因受近期海水侵入影響，使得水化學相由Na-HCO_3變為Na-Cl型態。假設今後海水面如果一直維持6,000 yBP以來的穩定狀態，未來Na-Cl區帶之地下水將受Na-HCO_3型態地下水的補充而稀釋，又將變回原Na-HCO_3之水化學相，但遭受海水侵染的沈積物表面位址上因吸附有高比率之Na^+，將提高地下水淡化的難度。

三、水化學相之演化速率

綜觀上述，在6,000 yBP之前，現在Na-HCO_3區帶地下水所分佈之區域為Na-Cl之水化學相，之後因海退或陸進，上游地區之Ca-HCO_3型態的水逐漸進入淋洗，使水化學相轉變為現階段Na-HCO_3之水化學相。若持續淋洗，最終將使地下水全部轉變為Ca-HCO_3之水化學相，此水化學相由Na-Cl→Na-HCO_3→Ca-HCO_3演化的速率，可在假設今後海水面如果一直維持6,000 yBP以來的穩定狀態條件下，藉由地下水流速、淡水的離子濃度和含水層基質的陽離子交換容量(CEC)等參數求取。

假設圖一中A→B為一1 m × 1 m × 6000 m之地下水流柱(flow column)，考慮含水層以粗、中砂為主夾雜少量泥、黏土之質地特性[3]，設其總體密度(bulk density)為2.0 g/cm^3且CEC值為0.5 $meq/100\ g$[40-42]。根據地下水之放射性碳定年所估算此區地下水之流速為1.4 m/yr[13]，因此，每年之流徑長度為1.4 m，流柱體積為1.4 m^3(圖七)。

6,000 yBP之前，現在Na-HCO_3區帶地下水全為Na-Cl型態之海水，若當時之海水濃度與現在世界平均海水濃度相當，則主要離子濃度為[31]：$[Na^+] = 0.470\ M$、$[Ca^{2+}] = 0.010\ M$、$[Mg^{2+}] = 0.053\ M$。假設海水中Na^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}三離子均已與基質達成交換平衡，且各離子之活度等於其體積莫爾濃度，利用Gaines-Thomas反



圖七　圖一中A、B兩點間地下水在含水層中之流柱示意圖

Fig. 7. A schematic flow column of groundwater in the aquifer from A to B shown on Fig. 1.

應式(即反應式(2))可得：

$$K_{Na/Ca} = \frac{[Na\text{-}X][Ca^{2+}]^{0.5}}{[Ca\text{-}X_2]^{0.5}[Na^+]},$$

$$[Ca\text{-}X_2] = \frac{[Na\text{-}X][Ca^{2+}]}{K^2_{Na/Ca}[Na^+]^2} \cdots\cdots (5)$$

$$K_{Na/Mg} = \frac{[Na\text{-}X][Mg^{2+}]^{0.5}}{[Mg\text{-}X_2]^{0.5}[Na^+]},$$

$$[Mg\text{-}X_2] = \frac{[Na\text{-}X][Mg^{2+}]}{K^2_{Na/Mg}[Na^+]^2} \cdots\cdots (6)$$

其中$K_{Na/Ca} = 0.4$，$K_{Na/Mg} = 0.6$[33]，而

$$[Ca\text{-}X_2]+[Mg\text{-}X_2]+[Na\text{-}X] = 0.5\ meq/100\ g \cdots\cdots (7)$$

將(5)及(6)關係式代入(7)式，可得含水層基質表面吸附位址上被吸附之主要陽離子的分佈狀況為：$[Na\text{-}X]=0.32\ meq/100\ g$，$[Mg\text{-}X_2]=0.10\ meq/100\ g$，$[Ca\text{-}X_2]=0.08\ meq/100\ g$。

假設當上游淡水補注進入，Na-Cl型態之地下水相對往海向退出，原位置即因淡水中之Ca^{2+}取代基質上之Na^+，而產生$Na\text{-}HCO_3$之地下水。因此Na-Cl型態地下水之退縮速率即等於$Na\text{-}HCO_3$型態水之前進速率。考慮Cl^-的化性在溶質傳輸中有較為穩定的性質，Na-Cl型態水之退縮係單純為受較大之淡水壓力擠迫後退，因此，$Na\text{-}HCO_3$型態水之特徵速率(characteristic velocity)最大以地下水之流速，而最小以海岸線向海擴展的速率視之，即為$(\frac{dX}{dt})_{Na\text{-}Cl \rightarrow Na\text{-}HCO_3} = 1.0\sim1.4\ m/yr$。因此，在6,000 yBP之後約4,500~6,000年，整個$Na\text{-}HCO_3$水化學區帶即已形成，也就是說現階段蘭陽平原地下水之水化學相分佈是在近期所形成的。

$Na\text{-}HCO_3$水化學區帶存在的時間可由下列之計算過程推得。圖七中的單位流柱體積為1.4 m^3，每年進入此單位流柱之水量為：$Q = V \times A = 1.4\ m/yr \times 1\ m \times 1\ m = 1.4\ m^3/yr$。因其總體密度設為2.0 g/cm^3，故內含$2.8 \times 10^6\ g$之沉積物重，其中沉積物基質表面吸附位址上被吸附之主要陽離子的分佈為$[Na\text{-}X]=9.0 \times 10^3\ meq$，$[Mg\text{-}X_2]=2.8 \times 10^3\ meq$。

補注之淡水進入此流柱主要為進行溶液中Ca^{2+}取代沉積物基質上之Na^+與Mg^{2+}的作用。若此補注淡水之Ca^{2+}濃度為1.3 meq/L(以現階段$Ca\text{-}HCO_3$區帶地下水Ca^{2+}濃度之平均值為代表)，則在此單位流柱進行溶液中Ca^{2+}取代基質上之Na^+所需之時間為：

$$t_{Na\text{-}X \rightarrow Ca\text{-}X_2} = \frac{[Na\text{-}X]}{Q \times [Ca^{2+}]} = 4.9\ (years)$$

同理，取代基質上之Mg^{2+}所需之時間為：

$$t_{Mg\text{-}X_2 \rightarrow Ca\text{-}X_2} = \frac{[Mg\text{-}X_2]}{Q \times [Ca^{2+}]} = 1.5\ (years)$$

考慮此流柱之流徑長度為6000 m，則溶液中Ca^{2+}取代整個流柱基質上之Na^+之時間約需：。

$$T_{Na\text{-}X \rightarrow Ca\text{-}X_2} = \frac{6000 \times 4.9}{1.4} = 2.1 \times 10^4\ (years)$$

同理，取代整個流柱基質上之Mg^{2+}所需時間為：

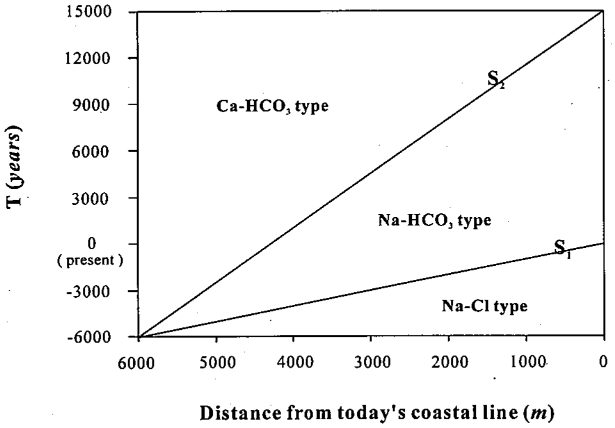
$$T_{Mg\text{-}X_2 \rightarrow Ca\text{-}X_2} = \frac{6000 \times 1.5}{1.4} = 0.6 \times 10^4\ (years)$$

因此，上述之陽離子交換作用共約需27,000年完成，完成後地下水之水化學相才完全由$Na\text{-}HCO_3$轉變為$Ca\text{-}HCO_3$。在此過程中雖可能會產生$Mg\text{-}HCO_3$型態之水質[33]，但Piper水質菱形圖並不能區分$Ca\text{-}HCO_3$與$Mg\text{-}HCO_3$二型態之地下水；同時在本研究中，除Na-Cl區帶之水樣標本的Mg^{2+}濃度高於Ca^{2+}外，其餘大多呈現Ca^{2+}濃度高於Mg^{2+}的現象，這可能意含雖有Ca^{2+}取代基質上Mg^{2+}的作用，但所取代出的Mg^{2+}濃度仍低於補注淡水中的Ca^{2+}濃度，故水質仍以$Ca\text{-}HCO_3$型態顯現。若以$Na\text{-}HCO_3$型態之地下水消失之時間作為$Ca\text{-}HCO_3$型態地下水之出現時間，則$Ca\text{-}HCO_3$型態地下水之特徵速率為：$(\frac{dX}{dt})_{Na\text{-}HCO_3 \rightarrow Ca\text{-}HCO_3} = 0.3\ m/yr$。因此，從6,000 yBP最高海水面時期以來，約需經過21,000年的時間，蘭陽平原之地下水才能完全轉變為$Ca\text{-}HCO_3$型態之地下水，也就是距現今15,000年後始出現。

根據上述各型態地下水形成之特徵速率，在海水面如果一直維持6,000 yBP以來的穩定狀態的假設條件下，可繪出蘭陽平原地下水各水化學相時間與距離之關係圖(圖八)，據此可了解過去6,000 yBP以來及推測未來15,000年間，蘭陽平原之地下水在不同時間階段及不同地點之水化學相特徵。

結 論

一、蘭陽平原之地下水可區分成三個水化學相區帶，分別為：上游地區主要以碳酸鹽基



圖八　假設海水面保持不變，蘭陽平原6,000 yBP到未來15,000年間，不同時間階段及不同地點之水化學相特徵示意圖

Fig. 8. A time-distance diagram illustrating the evolution of hydrochemical facies of groundwater in the Lan-Yang Plain from 6,000 yBP to 15,000 years in future by assuming that sea level remains the same.

$$S_1 = (\frac{dX}{dt})^{-1}_{Na\text{-}Cl \rightarrow Na\text{-}HCO_3}$$

$$S_2 = (\frac{dX}{dt})^{-1}_{Na\text{-}HCO_3 \rightarrow \text{Na-HCO}_3}$$

質溶解所形成之Ca-HCO$_3$型地下水；中、下游地區因陽離子交換作用、碳酸鹽溶解作用及還原作用共同影響下所形成之Na-HCO$_3$型地下水；以及部分沿海地區受近期海水入侵影響所形成之Na-Cl型地下水。

二、蘭陽平原中、下游地區地下水之水化學相演化深受地史上海水面變動之影響，現階段該區域之水化學相爲在6,000 yBP開始之陸進沉積作用造成海岸線後退所造成，其水化學相由原Na-Cl型態因持續受淡水補注進入混合而演化成現階段之Na-HCO$_3$型態；同時推估若海水面保持不變，在距現今15,000年後，整個蘭陽平原地下水之水化學相將完全轉變爲Ca-HCO$_3$型態。

三、依據地下水流速、淡水離子濃度及含水層基質CEC等參數推估各水化學相之演化速率爲：$(\frac{dX}{dt})_{\text{Na-Cl}\rightarrow\text{Na-HCO}_3} = 1.0\text{~}1.4\ m/yr$，$(\frac{dX}{dt})_{\text{Na-HCO}_3\rightarrow\text{Ca-HCO}_3} = 0.3\ m/yr$。

據此，可建立蘭陽平原之地下水在海水面保持不變的條件下，6,000 yBP至未來15,000年間各不同時間階段及不同地點之水化學特徵。

致　　謝

承中央研究院地球科學研究所汪中和博士提供地下水採樣之器具及設備，水利局第一工程處調查課及自來水公司第八區管理處各營運所及淨水場協助地下水採樣，特此申謝。同時感謝中興大學土壤環境科學系助理洪玉倫小姐協助繪製圖表。

參　考　文　獻

(1) 中央地質調查所：台灣地區地下水觀測網第一期計畫--八十一、八十二及八十三年度—濁水溪沖積扇水文地質調查研究報告。中央地質調查所，台北(1995).

(2) 中央地質調查所：台灣地區地下水觀測網第一期計畫--八十四及八十五年度—屏東平原水文地質調查研究報告。中央地質調查所，台北(1997).

(3) 中央地質調查所：台灣地區地下水觀測網第二期計畫--八十九年度水文地質調查研究—沉積物與沉積環境分析及地層對比研究：蘭陽平原。中央地質調查所，台北(2000).

(4) W. M. Edmunds and N. R. G. Walton: The Lincolnshire Limestone-Hydrogeochemical evolution over a ten-year period. *J. Hydrol.*, **61**: 201-211 (1983).

(5) 王武雄：蘇澳地區石灰岩之調查。*台泥技術*，**6**: 153-164 (1971).

(6) 詹新甫：宜蘭地區第三紀之地質。*礦業技術*，**14**: 215-221 (1976).

(7) 何春蓀：台灣地質概論。經濟部，台北(1986).

(8) 溫國樑、葉永田：羅東大型強震儀陣列區之地下構造。中央研究院地球科學所研究，台北(1983).

(9) 水資源局：台灣地區新建地下水觀測井之地下水定年分析及垂向水質變化調查。水資源局，台北(2000).

(10) 高樹基：高剝蝕率島嶼之碳的生物地球化學—以蘭陽溪流域爲例。台灣大學海洋研究所博士論文。台北(1995).

(11) 陳于高：晚更新世以來台灣地區海水面變化與新構造運動研究。台灣大學地質研究所博士論文。台北(1992).

(12) EOS: Shallow water science and ocean drilling face challenges. *Trans. Am. Geophys. Union*, **81**: 1 (2000).

(13) 彭宗仁：宜蘭地區天水和地下水中穩定碳氫氧及放射性碳氚之環境同位素研究。台灣大學地質研究所博士論文。台北(1995).

(14) 彭宗仁、劉聰桂、汪中和：宜蘭平原地下水之碳十四年代校正。*地質*，**17**: 17-45 (1997).

(15) 江漢全：海岸地區養蝦魚塭對地下水質主要成分之影響。地下水資源及水質保護研討會論文集，535-547頁。台北(1994).

(16) C. H. Wang, T. R. Peng and T. K. Liu: The salinization of groundwater in the northern Lan-Yang Plain, Taiwan: Stable isotope evidence. *J. Geol. Soc. China*, **39**: 627-636 (1996).

(17) 經濟部：地層下陷防治執行方案。經濟部，台北(1995).

(18) 水利局：台灣地區地下水觀測網第一期計畫—濁水溪沖積扇及屏東平原地下水基本水質試驗分析之研究報告。水利局，台中(1996).

(19) 水利處：台灣地區地下水觀測網第一期計畫—屏東平原地下水水質試驗分析研究報告。水利處，台中(1998).

(20) 水利處：台灣地區地下水觀測網第一期計畫—屏東平原地下水水質變化研究報告。水利處，台中(1998).

(21) 水資源局：台灣地區地下水觀測網整體計劃—蘭陽平原及嘉南平原地下水水質試驗分析研究報告。水資源局，台北(2000).

(22) F. H. Chapelle: Groundwater geochemistry and calcite cementation of the Aquia aquifer in southern Maryland. *Water Resources Research*, **19**: 545-558 (1983).

(23) F. H. Chapelle and L. L. Knobel: Aqueous geochemistry and the exchangeable cation composition of glauconite in the Aquia aquifer, Maryland. *Ground Water*, 21: 343-352 (1983).
(24) A. R. Freeze and J. A. Cherry: *Groundwater*, pp. 238-302. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1979).
(25) C. A. J. Appelo and A. Willemsem: Geochemical calculations and observations on salt water intrusions, I. A combined geochemical/mixing cell model. *J. Hydrol.*, **94**: 313-330 (1987).
(26) C. A. J. Appelo, A. Willemsem, H. E. Beekman and J. Griffioen: Geochemical calculations and observations on salt water intrusions, II. Validation of a geochemical model with laboratory experiments. *J. Hydrol.*, **120**: 225-250 (1990).
(27) H. E. Beekman and C. A. J. Appelo: Ion chromatography of fresh- and salt-water displacement: Laboratory experiments and multicomponent transport modelling. *J. Contaminant Hydrology*, **7**: 21-37 (1990).
(28) P. K. Bishop and J. W. Lloyed: Chemical and isotopic evidence for hydrogeochemical processes occurring in the Lincolnshire Limestone. *J. Hydrol.*, 121: 293-320 (1990).
(29) V. Gomis, N. Boluda and F. Ruiz: Application of a model for simulating transport of reactive multi-species components to the study of the hydrochemistry of salt water intrusions. *J. Contaminant Hydrology*, **22**: 67-81 (1996).
(30) 賴耿陽：水質分析檢測實務。161-166頁。復漢出版社，台南(1995).
(31) W. Stumn and J. J. Morgan: *Aquatic Chemistry*, pp. 566-574-420. John Wiley, New York (1981).
(32) P. K. Domenico and F. W. Schwartz: *Physical and Chemical Hydrogeology*, pp. 387-420. John Wiley, New York (1990).
(33) C. A. J. Appelo and D. Postma: *Geochemistry, groundwater and pollution*, pp. 142-174. Balkema, Rotterdam, Netherlands (1996).
(34) 中央地質調查所：蘭陽平原與台北盆地地下水基本水質與碳十四定年研究。中央地質調查所，台北(1991).
(35) D. Banks, A. K. Midtgard, B. Frengstad, J. R. Krog and T. Strand: The chemistry of Norwegian groundwaters: II. The chemistry of 72 groundwaters from Quaternary sedimentary aquifers. *The Science of the Total Environment*, **222**: 93-105 (1998).
(36) M. J. Hendry and F. W. Schwartz: The chemical evolution of ground water in the Milk River aquifer, Canada. *Ground Water*, **28**: 253-261 (1990).
(37) A. R. Lawrence, J. W. Lloyd and J. M. Marsh: Hydrochemistry and ground-water mixing in part of the Lincolnshire Limestone aquifer, England. *Ground Water*, **14**: 320-327 (1976).
(38) Z. B. Hafi: Hydrochemical evaluation of the coastal Quaternary aquifer east of Tripoli, Libya. *J. African Earth Sciences*, **26**: 643-648 (1998).
(39) 彭宗仁、劉滄棽、郭鴻裕：屏東沿海地區地下水水質之鹽化趨勢。*土壤與環境*，3: 353-362 (2000).
(40) B. M. Breukelen, C. A. J. Appelo and T. N. Olsthoorn: Hydrogeochemical transport modeling of 24 years of Rhine water infiltration in the dunes of the Amsterdam Water Supply. *J. Hydrol.*, **209**: 281-296 (1998).
(41) J. T. Dance and E. J. Reardon: Migration of contaminants in groundwater at a landfill: A case study. *J. Hydrol.*, **63**: 109-130 (1983).
(42) G. Heron, P. L. Bjerg, P. Ludvigsen and T. H. Christensen: Geology and sediment geochemistry of a landfill leachate contaminated aquifer (Grindsted, Denmark). *J. Contaminant Hydrology*, **29**: 301-317 (1998).